

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327534
 (43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

A61K 7/04
A61K 7/00

(21)Application number : 11-141350
 (22)Date of filing : 21.05.1999

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
 (72)Inventor : HIWATARI TOMOAKI
 ITO YOSHIYO
 SAITO YUKIO

(54) COSMETIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cosmetic, in the case of application to the skin and nails, capable of forming a coating film having low rigidity, flexibility, stretchability, durability, etc., useful for the skin or nails by making the cosmetic include an amineoxide group-containing polymer having a specific weight-average molecular weight.

SOLUTION: This cosmetic for the skin or nails comprises an amineoxide group-containing polymer having 5,000–1,000,000 weight-average molecular weight. The amine is preferably a polymer comprising (A) ≥ 1 wt.% of a unit derived from an amineoxide group-containing unsaturated monomer and (B) ≤ 99 wt.% of a unit derived from a hydrophobic unsaturated monomer. A monomer of any of formula I to formula IV (R1 is H or methyl; R2 to R5 are each a 1–24C alkyl, a 6–24C aryl or the like; X is a bifunctional bond group; m is 0 or 1; n is 0–4; p is 0–3; R14 is H, a 1–24C alkyl or the like) or the like is preferable as the component A. A compound of formula V (R15 is a 1–24C alkyl or the like) is preferable as the component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.02.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2000-327534

(P2000-327534A)

(43)公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51)Int.Cl.⁷

A 6 1 K 7/04
7/00

識別記号

F I

A 6 1 K 7/04
7/00

マークコード(参考)

4 C 0 8 3
J

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全12頁)

(21)出願番号 特願平11-141350

(22)出願日 平成11年5月21日 (1999.5.21)

(71)出願人 000005968

三義化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 橋渡 智章

三重県四日市市東邦町1番地 三義化学株
式会社四日市事業所内

(72)発明者 伊藤 佳代

三重県四日市市東邦町1番地 三義化学株
式会社四日市事業所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 晴司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化粧料

(57)【要約】

【課題】 剛性が極めて小さく、柔軟で伸縮性に富み、
弾性を有していて、持続性や接着性の良好な被膜を形成
することができる皮膚用又は爪用化粧料の提供。

【解決手段】 重量平均分子量が5,000~1,000,000のアミンオキシド基含有重合体を含む化粧
料。アミンオキシド基含有重合体としては、アミンオキ
シド基含有単位1重量%以上と疎水性不飽和單量体単位
99重量%以下を含む重合体が好ましい。

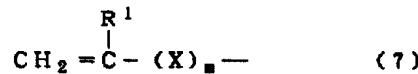
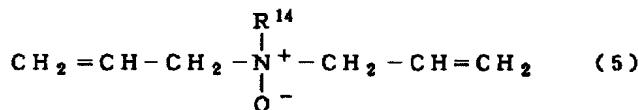
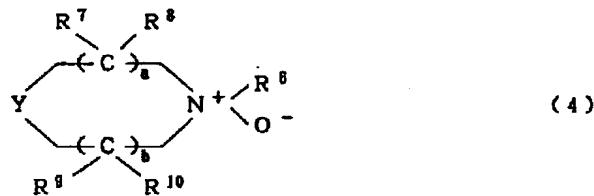
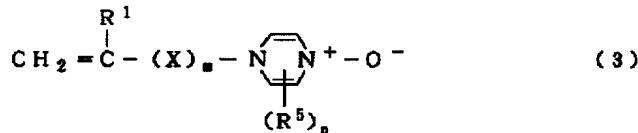
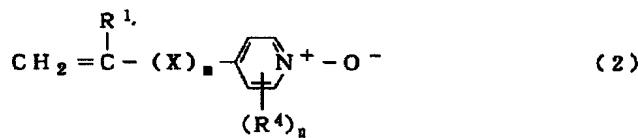
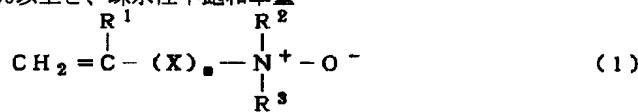
1

2

【特許請求の範囲】

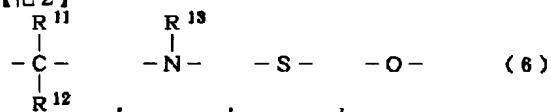
【請求項1】 重量平均分子量が5,000~1,000,000のアミンオキシド基含有重合体を含有する皮膚用又は爪用化粧料。

【請求項2】 前記アミンオキシド基含有重合体がアミンオキシド基を含む不飽和単量体(以下「(a)成分」と記す)由来の単位1重量%以上と、疎水性不飽和単量



式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は同一でも異っていてもよい炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数6~24のアリール基又は炭素原子数7~24のアラルキル基を、Xは2価の結合基を、mは0又は1の整数を、nは0~4の整数を、pは0~3の整数を、Yは下記式(6)で示される2価の結合基を、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{13}$ の内少なくとも1つは、下記式(7)で示される不飽和基を、他の $\text{R}^6 \sim \text{R}^{13}$ 及び R^{14} は水素原子、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数6~24のアリール基、又は炭素原子数7~24のアラルキル基を、aとbは1~10の整数を、それぞれ示す。

【化2】



【化3】

体(以下「(b)成分」と記す)由来の単位99重量%以下とからなる重合体である請求項1に記載の化粧料。

【請求項3】 (a)成分の不飽和単量体が下記一般式

(1)~(5)で示される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体である請求項2に記載の化粧料。

【化1】

【化2】

【化3】

【化4】

【化5】

【化6】

【化7】

【化8】

【化9】

【化10】

【化11】

【化12】

【化13】

【化14】

【化15】

【化16】

【化17】

【化18】

【化19】

【化20】

【化21】

【化22】

【化23】

【化24】

【化25】

【化26】

【化27】

【化28】

【化29】

【化30】

【化31】

【化32】

【化33】

【化34】

【化35】

【化36】

【化37】

【化38】

【化39】

【化40】

【化41】

【化42】

【化43】

【化44】

【化45】

【化46】

【化47】

【化48】

【化49】

【化50】

【化51】

【化52】

【化53】

【化54】

【化55】

【化56】

【化57】

【化58】

【化59】

【化60】

【化61】

【化62】

【化63】

【化64】

【化65】

【化66】

【化67】

【化68】

【化69】

【化70】

【化71】

【化72】

【化73】

【化74】

【化75】

【化76】

【化77】

【化78】

【化79】

【化80】

【化81】

【化82】

【化83】

【化84】

【化85】

【化86】

【化87】

【化88】

【化89】

【化90】

【化91】

【化92】

【化93】

【化94】

【化95】

【化96】

【化97】

【化98】

【化99】

【化100】

【化101】

【化102】

【化103】

【化104】

【化105】

【化106】

【化107】

【化108】

【化109】

【化110】

【化111】

【化112】

【化113】

【化114】

【化115】

【化116】

【化117】

【化118】

【化119】

【化120】

【化121】

【化122】

【化123】

【化124】

【化125】

【化126】

【化127】

【化128】

【化129】

【化130】

【化131】

【化132】

【化133】

【化134】

【化135】

【化136】

【化137】

【化138】

【化139】

【化140】

【化141】

【化142】

【化143】

【化144】

【化145】

【化146】

【化147】

【化148】

【化149】

【化150】

【化151】

【化152】

【化153】

【化154】

【化155】

【化156】

【化157】

【化158】

【化159】

【化160】

【化161】

【化162】

【化163】

【化164】

【化165】

【化166】

【化167】

【化168】

【化169】

【化170】

【化171】

【化172】

【化173】

【化174】

【化175】

【化176】

【化177】

【化178】

【化179】

【化180】

【化181】

【化182】

【化183】

【化184】

【化185】

【化186】

【化187】

【化188】

【化189】

【化190】

【化191】

【化192】

【化193】

【化194】

【化195】

【化196】

【化197】

【化198】

【化199】

【化200】

【化201】

【化202】

【化203】

【化204】

【化205】

【化206】

【化207】

【化208】

【化209】

【化210】

【化211】

【化212】

【化213】

【化214】

【化215】

【化216】

【化217】

【化218】

【化219】

【化220】

【化221】

【化222】

【化223】

【化224】

【化225】

【化226】

【化227】

【化228】

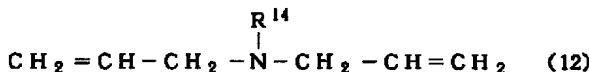
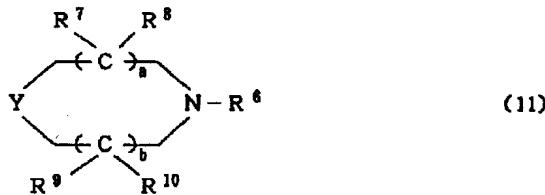
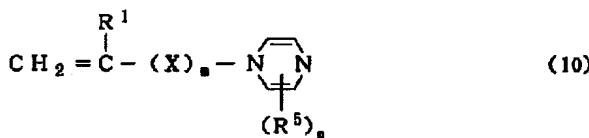
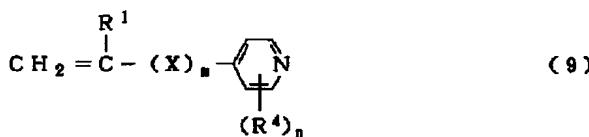
【化229】

【化230】

【化231】</

3

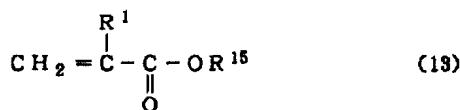
4



式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^{14}$, X , Y , a , b , m , n 及び p の定義は前記式 (1) ~ (5) におけるものと同じである。

【請求項 8】 疎水性不飽和單量体が下記一般式 (13) で示される化合物である請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の化粧料。

【化 5】



式中 R^1 は水素原子又はメチル基を、 R^{15} は炭素原子数 1 ~ 24 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 24 のシクロアルキル基又は炭素原子数 7 ~ 24 のアラルキル基を示す。

【請求項 9】 化粧料中のアミンオキシド基含有重合体の含有量が 1 ~ 30 重量% である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は被膜形成性の化粧料に関するものである。詳しくは、本発明は剛性が小さく、柔軟性に富む、使用感に優れた皮膚用及び爪用の化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 被膜形成性の化粧料としては、化粧持ちを良くするためや、保護、あるいは着色その他の装飾を

目的として、皮膚用や爪用にアニオン系やカチオン系の被膜形成性の高分子化合物を含有する化粧料が開発されている。このような高分子化合物から形成される被膜は、つっぱり感や違和感があったり、べたついたりして使用感が劣っていたり、被膜の持続性が不十分であったりし、更に爪に用いた場合に、接着性が低くてすぐに剥離したりするという問題点があった。特に爪用において、これらの問題を改良するために、両性系の高分子を用いるという提案がなされている（特開平7-55893号公報、特開平9-268113号公報）。しかしながら、これらの両性高分子を用いた場合も、使用感や接着性の点で依然不十分であった。

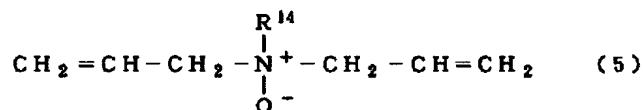
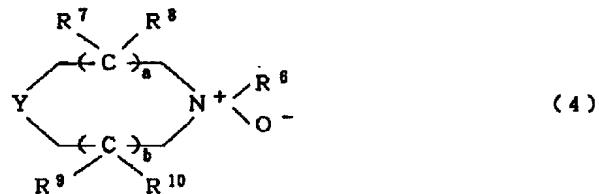
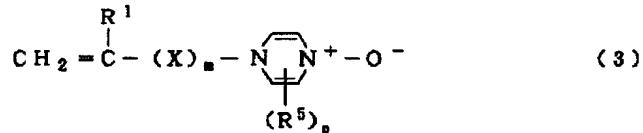
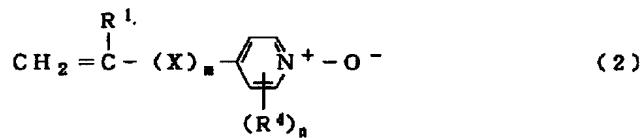
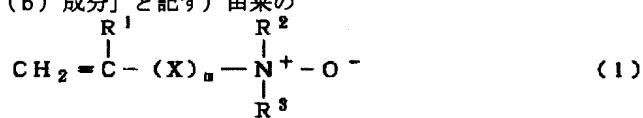
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 皮膚や爪に使用した場合、剛性が極めて小さく、柔軟で伸縮性に富み、弾力を有していて、持続性及び接着性の良好な被膜を形成することができる重合体を含有する化粧料の提供。

【0004】

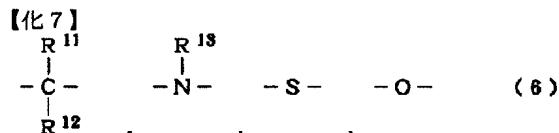
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、先にアミンオキシド基を有する重合体を含有する毛髪用化粧料を提案した（特開平10-72323号公報）。この重合体は風合いが良好で、かつ毛髪への密着性も大きいという特徴を有しているが、これを皮膚用や爪用の被膜形成用重合体として用いた場合、その持続性が良好であるだけでなく、べたつきもなく、かつ爪へのダメージ（損傷）もないという優れた性質を有していることを見出した本発明を完成した。

【0005】即ち、本発明の要旨は、重量平均分子量が5,000~1,000,000のアミンオキシド基含有重合体を含有する皮膚用又は爪用化粧料、に存している。本発明の他の要旨は、前記アミンオキシド基含有重合体がアミンオキシド基を含む不飽和単量体（以下「(a) 成分」と記す）由来の単位1重量%以上と、疎水性不飽和単量体（以下「(b) 成分」と記す）由来の



【0007】式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は同一でも異っていてもよい炭素原子数1~2のアルキル基、炭素原子数6~24のアリール基又は炭素原子数7~24のアラルキル基を、 X は2価の結合基を、 m は0又は1の整数を、 n は0~4の整数を、 p は0~3の整数を、 Y は下記式(6)で示される2価の結合基を、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{13}$ の内少なくとも1つは、下記式(7)で示される不飽和基を、他の $\text{R}^6 \sim \text{R}^{13}$ 及び R^{14} は水素原子、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数6~24のアリール基、又は炭素原子数7~24のアラルキル基を、 a と b は1~10の整数を、それぞれ示す。

【0008】



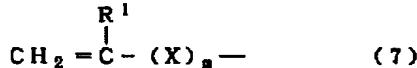
単位99重量%以下とからなる重合体である上記の化粧料、及び(a)成分の不飽和単量体が下記一般式(1)~(5)で示される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体である前記化粧料にも存している。

【0006】

【化6】

【0009】

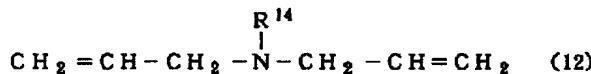
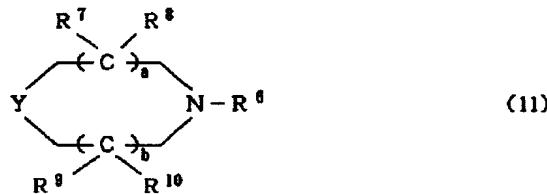
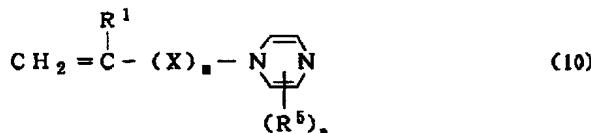
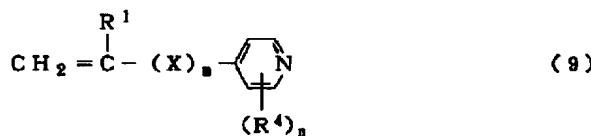
【化8】



【0010】本発明の別の要旨は、前記アミンオキシド基含有重合体中の(a)成分由来の単位の含有割合が1~50重量%である上記の爪用化粧料、前記アミンオキシド基含有重合体中の(a)成分由来の単位の含有割合が15~100重量%である上記の皮膚用化粧料及び前記アミンオキシド基含有重合体が窒素を含有する前駆体単量体を含む単量体を重合した後、これをオキシド化することによって得られたものである上記の化粧料にも存している。本発明の要旨は、上記の窒素を含有する前駆体単量体が下記式(8)~(12)で示される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体である上述の化粧料にも存している。

【0011】

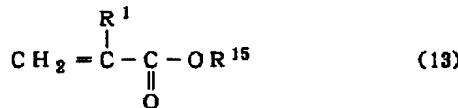
【化9】



【0012】式中のR¹～R¹⁴、X、Y、a、b、m、n及びpの定義は前記式(1)～(5)におけるものと同じである。本発明のもう一つの要旨は、疎水性不飽和単量体が下記一般式(13)で示される化合物である上述の化粧料、及び

【0013】

【化10】



【0014】式中R¹は水素原子又はメチル基を、R¹⁵は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数3～24のシクロアルキル基又は炭素原子数7～24のアラルキル基を示す。当該化粧料中のアミンオキシド基含有重合体の含有量が1～30重量%である化粧料、にも存している。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(1) アミンオキシド基含有重合体

本発明において用いるアミンオキシド基含有重合体とは、(a)アミンオキシド基を含む不飽和単量体

(a)成分)由来の単位からなる単独重合体の構造を有するもの、又はアミンオキシド基含有不飽和単量体由来の単位と疎水性不飽和単量体((b)成分)由来の単

位からなる共重合体の構造を有するものであり、好ましくは、アミンオキシド基含有単量体に基づく構造単位を1重量%以上好ましくは15重量%以上、より好ましくは30重量%以上を含む重合体の構造を有するものであって、その重量平均分子量が5,000～1,000,000の範囲にあるものである。

【0016】このような重合体は、例えば、下記(イ)～(二)の方法により得ることができ、結果的に重合体中にアミンオキシド基含有不飽和単量体由来の単位に相当する構造単位を有するに至ったものをも含むものである。

(イ) 窒素含有単量体をオキシド化して得られたアミンオキシド基含有単量体(a)を重合させる方法。

(ロ) 窒素含有単量体を重合した後、窒素含有基をオキシド化する方法。

(ハ) 反応活性な官能基を持つ単量体を重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及びアミンオキシド基を併せ持つ物質を反応させる方法。

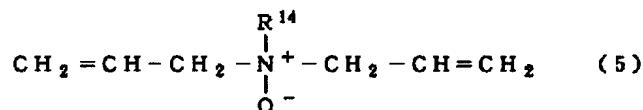
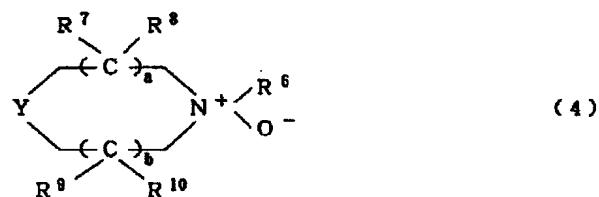
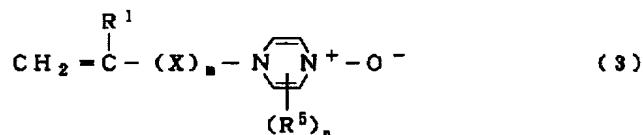
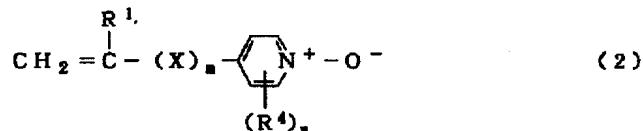
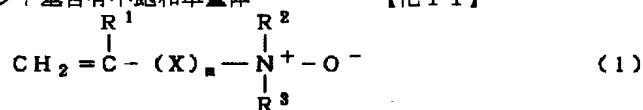
(二) 反応活性な官能基を持つ単量体を重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及び窒素含有基と併せ持つ物質と反応させ、次に窒素含有基をオキシド化する方法。なお、これらの方法の内、(ロ)の方法が好ましい。

【0017】また、本発明に用いるアミンオキシド基含有重合体が、疎水性不飽和単量体由来の単位を有する場合も、当該単量体との共重合の前又は後に、上記の方法

を適用すればよい。

(2) アミンオキシド基含有不飽和単量体 ((a) 成分)

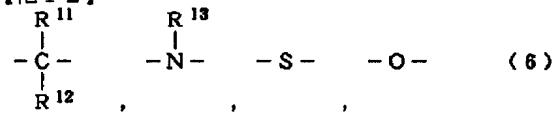
本発明に用いるアミンオキシド基含有不飽和単量体



【0019】式中、R¹ は水素原子又はメチル基を、R² ~ R⁵ は同一でも異っていてもよい炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数6~24のアリール基又は炭素原子数7~24のアラルキル基を、Xは2価の結合基を、mは0又は1の整数を、nは0~4の整数を、pは0~3の整数を、Yは下記式(6)で示される2価の結合基を、R⁶ ~ R¹³ の内少なくとも1つは、下記式(7)で示される不飽和基を、他のR⁶ ~ R¹³ 及びR¹⁴は水素原子、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数6~24のアリール基、又は炭素原子数7~24のアラルキル基を、aとbは1~10の整数を、それぞれ示す。

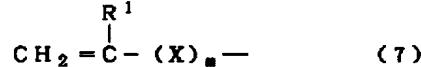
【0020】

【化12】



【0021】

【化13】



【0022】一般式(1)で示される単量体としては、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、(以下、アクリレートとメタクリレートとを併せて「(メタ)アクリレート」と略記し、また、アクリルアミドとメタクリルアミドを併せて「(メタ)アクリルアミド」、アクリロイルとメタクリロイルとを併せて「(メタ)アクリロイル」、アクリル酸とメタクリル酸とを併せて「(メタ)アクリル酸」とそれぞれ略記する。)、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピオン酸ビニル、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエ

チルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等のアミンオキシド化合物、あるいは、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水クロトン酸等の不飽和基含有酸無水物と、これら酸無水物基と反応可能な基及び第三級アミノ基を同時に持つN, N-ジメチル-1, 3-プロパンアミン、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン等との反応物、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体と、これらエポキシ基と反応可能な基及び第三級アミノ基を同時に持つN, N-ジメチル-1, 3-プロパンアミン、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン等の化合物との反応物、等のアミンオキシド化合物が例示される。

【0023】また、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体とヒドロキシエチル-N, N-ジメチルアミノキシドのようにエポキシ基と反応可能な基を含有したアミンオキシド基含有化合物との反応生成物、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基含有単量体とヒドロキシエチル-N, N-ジメチルアミノキシド等のイソシアネート基と反応可能な基を含有したアミンオキシド基含有化合物との反応生成物も例示できる。

【0024】一般式(2)で示される単量体としては2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、4-メチル-5-ビニルピリジン、6-メチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-4-ビニルピリジン、3-メチル-4-ビニルピリジン、2-ラウリル-5-ビニルピリジン、2-ラウリル-4-ビニルピリジン、2-(t-ブチル)-5-ビニルピリジン、2-(t-ブチル)-4-ビニルピリジン、等、及び、これらはアルキル、アリール、又はアラルキル基を置換基として有する化合物等のアミンオキシド化合物が例示される。

【0025】一般式(3)で示される単量体としては1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、4-メチル-1-ビニルイミダゾール、5-メチル-1-ビニルイミダゾール、4-(t-ブチル)-1-ビニルイミダゾール等のアミンオキシド化合物が例示される。一般式(4)で示される単量体としては4-ビニルモルホリン、2-メチル-4-ビニルモルホリン、4-アリールモルホリン、1-ビニルピペリジン、4-メチル-4-ビニルピペリジン、2-ラウリル-1-ビニルピペラジン、4-メチルピペラジノエチルメタクリレート、等のアミンオキシド化合物が例示される。

【0026】一般式(5)で示される単量体としては、ジアリルアミン、ジアリルメチルアミン、ジアリルエチルアミン等のジアリルアミン類のアミンオキシド化合物が例示される。これらの中でも、一般式(1)で示される単量体が最も好ましく、特に(メタ)アクリロイルオキ

シアルキレン化合物であって、一般式(1)のR²とR³が炭素原子数1~4のアルキル基であるものが最も好ましい。アミンオキシド基含有不飽和単量体単位は、その50重量%以下がその他の親水性単量体単位に置き換えられていてもよい。

【0027】このような親水性の単量体としては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性又は両性の単量体が挙げられる。このような単量体のうち、ノニオン性単量体の具体例としては(メタ)アクリロニトリル、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(エチレングリコール/プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、N-ポリオキシアルキレン(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリルアミドと炭素数2~4のアルキレンオキシドとから誘導される単量体及び(メタ)アクリルアミド、その他の親水性単量体が例示される。

【0028】アニオン性単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸単量体、不飽和多塩基酸無水物(例えば無水コハク酸、無水フタル酸等)とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとのハーフエステル、スチレンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基を有する単量体、アシドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート等のリン酸基を有する単量体等が例示される。

【0029】これらのアニオン性不飽和単量体は、酸のまま、又は塩基性化合物で部分中和もしくは完全中和して使用することができ、或いは、酸のまま共重合に供した後に、塩基性化合物で部分中和又は完全中和することもできる。中和に使用する塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；アンモニア水等の無機塩基性化合物；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-ブロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-ブロパンジオール、アミノメルカプトブロパンジオール等のアルカノールアミン類；リジン、アルギニン、ヒスチジン等の塩基性アミノ酸化合物等を使用することができる。

【0030】カチオン性単量体の具体例としては、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレ

ト、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチレン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等の第三級アミノ基含有単量体を、カチオン化剤、例えば塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル類、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸類、N-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリド等の第三級アミン鉱酸塩のエピクロルヒドリン付加物、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の無機塩、ギ酸、酢酸、プロピオノン酸等のカルボン酸等でカチオン化したカチオン性単量体が例示される。

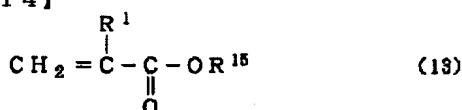
【0031】両性不飽和単量体の具体例としては、例えば前述のカチオン性単量体の前駆体である第三級アミノ基含有単量体を、モノクロル酢酸カリウム、モノクロル酢酸ナトリウム、モノプロモプロピオノ酸カリウム等のモノハロ脂肪酸塩類、プロピオラクトン、ブチロラクトン、プロパンサルトン等の変性化剤を用い両性化することにより両性イオン系単量体として使用することができる。

【0032】(3) 疎水性不飽和単量体

本発明において用いることができる、(b)成分の疎水性不飽和単量体としては、20℃における100mlの水中への溶解度が10g未満の不飽和の単量体を言い、例えばアルキル基の炭素原子数が1~24の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル、酢酸ビニル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等の疎水性ビニルモノマー、グリジル(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリル酸のフルオロアルキルエステル等の単量体や、ラジカル重合性不飽和基を含有するシリコン系マクロモノマー等のマクロモノマーを挙げることができる。

【0033】上記のアルキル基の炭素原子数1~24の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸sec-ペンチル、(メタ)アクリル酸1-エチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-メチルブチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸3-メチルブチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルペンチル、(メタ)アクリル酸4-メチルペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸2-ヘプチル、(メタ)アクリル酸3-ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸3, 3, 5-トリメチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸ドコシル、(メタ)アクリル酸テトラコシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル等が挙げられる。これらの化合物の中でも、特に下記式(13)で示される(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【0034】
【化14】



【0035】式中R¹は水素原子又はメチル基を、R¹⁵は炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数3~24のシクロアルキル基又は炭素原子数7~24のアラカル基を示す。

【0036】(4)アミンオキシド基含有重合体の組成
本発明で用いるアミンオキシド基含有重合体は、(a)成分のアミンオキシド基含有不飽和単量体由来の単位1重量%以上、(b)成分の疎水性不飽和単量体由来の単位99重量%以下からなるものが好ましい。特に本発明の化粧料を爪用に用いる場合は、(a)成分由来の単位は1~50重量%、(b)成分由来の単位は50~99重量%であるのが好ましい。(a)成分由来の単位が1重量%未満では密着性が劣り、50重量%以上になると水溶性が高くなり、手洗等の際に溶解して消失ことがある。

【0037】一方、本発明の化粧料を皮膚用に用いる場合は、(a)成分由来の単位は15~100重量%、(b)成分由来の単位は85重量%以下であるのが好ましい。この(a)成分由来の単位の含有量が15重量%未満では、この重合体の水溶性が低下し、水による洗浄除去が困難となる場合がある。この疎水性不飽和単量体(b)成分)の、前記重合体中の含有量は99重量%以下が好ましい。この含有量が99重量%を超えると得られる被膜の平滑性や透明性が悪化することがあり、ま

た水溶性が著しく低下するため水による洗浄除去が困難となる場合がある。

【0038】(5) アミンオキシド基含有重合体の製造本発明に用いるアミンオキシド基含有重合体は、上述のような単量体成分を、通常はラジカル重合開始剤の存在下で、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の方法によって重合させることによって、又は、式(8)～(12)で示されるような前駆体単量体を含む成分を重合させた後、オキシド化することによって得られる。

【0039】この内、溶液重合法が好ましく、その際に用いることのできる溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の有機溶剤が挙げられ、その一種又は二種以上を混合して使用される。溶媒使用量は、生成重合体溶液のポリマー濃度が10～65重量%となる量であることが好ましい。

【0040】重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルペーオキシド、ジクミルペーオキシド、ジ-*t*-ブチルペーオキシド、ラウロイルペーオキシド等の過酸化物等が用いられる。これらの重合開始剤は単量体成分に対して、通常0.01～5重量%用いられる。重合は通常窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で30～120℃、好ましくは40～100℃で1～20時間の範囲で行われる。単量体はその全種類及び全量を重合当初から存在させるのが一般的であるが、単量体の種類及び/又は量に応じて分割添加を行うこともできる。

【0041】(6) オキシド化

アミンオキシド基含有重合体は、前述の通り、例えば(イ)～(ニ)の方法によって得ることができるが、以下(ロ)に相当する、式(8)～(12)で示されるような窒素含有前駆体単量体を含む単量体を重合して前駆重合体を得た後、窒素含有基をオキシド化する方法について説明を加える。この方法においては、上記の前駆重合体の溶液に、オキシド化剤を加えて20～100℃で、0.1～100時間、好ましくは1～50時間反応させることによって、アミンオキシド基含有重合体を得ることができる。

【0042】このオキシド化剤としては、過酸化物やオゾン等の酸化剤が使用できる。過酸化物としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酢酸、メタクロロ過安息香酸、ベンゾイルペーオキシド、

t-ブチルハイドロペーオキシド等が挙げられるが、一般的には過酸化水素が用いられる。オキシド化剤の使用量は前駆重合体中に含まれるオキシド化可能な官能基に対して、0.2～3倍モル当量の割合で使用し、0.5～2倍モル当量使用するのがより好ましい。また、オキシド化反応後に残存した過酸化物は未処理のままでもよいが、例えば還元剤添加又は金属触媒添加による処理、イオン交換処理、活性炭処理等によって除去しておくこともできる。例えば上記のようにして得られた、アミンオキシド基含有重合体は、そのままでも、又は沈殿や溶媒除去等の方法により重合体を単離して使用することができる。また、単離した重合体は再沈殿や洗浄、吸着剤処理等によって精製することもできる。

【0043】本発明において使用するアミンオキシド基含有重合体の重量平均分子量は5,000～1,000,000の範囲にある必要がある。重量平均分子量が5,000未満では被膜になった時の形状保持性が不十分となりやすく、一方1,000,000を超えると、水への溶解性が低下したり、溶液粘度が高くなったりして、化粧料としての使用に際して問題を生じることがある。この重合体の、より好ましい重量平均分子量は10,000～500,000、更に好ましくは20,000～300,000である。

【0044】(7) 化粧料

本発明の皮膚用又は爪用の化粧料は、上記のアミンオキシド基含有重合体を含むものである。その含有量は、化粧料中に1～30重量%とするのが好ましい。なお、本発明の化粧料には、前記の必須成分であるアミンオキシド基含有重合体の他、通常の化粧料に用いられる成分、例えば、ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボガド油、ホホバ油、マカデミアンナッツ油、オリーブ油等の脂肪酸グリセリド；ラノリン等のロウ類；ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル等のエステル類；セチルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ラウリルアルコール、2-オクチルドデカノール等の直鎖及び分岐鎖高級アルコール類；ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸等の直鎖及び分岐鎖高級脂肪酸類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルエーテル等の高級アルコールの酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン付加物類；オレイン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド等のアミド類；ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸塩等のアニオン界面活性剤；イミダゾリン型、アルキルベタイ

ン型、アミンオキシド型等の両性界面活性剤；コラーゲン加水分解物、ケラチン加水分解物、ポリアミノ酸等の蛋白誘導体、アミノ酸誘導体類；植物抽出物、生薬、ビタミン類、オキシベンゼン等の紫外線吸収剤、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩等のキレート剤、パラベン等の防腐剤、酸化防止剤、色素、顔料、香料等を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合しても良い。また、通常使用されている種々のカチオン性、アニオン性、ノニオン性、両性等の天然高分子又はその変性物、及び合成高分子等を本発明の化粧料の性能を低下させない範囲で併用することができる。

【0045】本発明の化粧料の形態としては、特に限定されるものではないが、皮膚用化粧料の場合は、クリーム・乳液等の基礎化粧料や、ファンデーション、白粉、ほほ紅、アイシャドウ、口紅等のメーキャップ化粧料が挙げられ、また、爪用化粧料としてはネールカラー、ネールケア用クリーム、ネールエナメル、ネールエナメル・ベースコート、ネールエナメル・オーバーコートなどが挙げられる。本発明の化粧料は上記のアミンオキシド基含有重合体を含む配合成分を水、エタノール等のアルコール系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒や流動パラフィン、ワセリン等の炭化水素類などに、溶解又は乳化、分散して製造することができる。

【0046】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中の部及び%は、特記する場合以外は重量部又は重量%を示す。

【0047】<アミンオキシド基含有重合体の製造>還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管及び攪拌装置付きの反応器内にN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート40部、t-ブチルメタクリレート20部、及び無水エタノール150部を仕込み、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部を添加して、窒素

雰囲気下、80℃に昇温して2時間反応後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6部を追加して、更に6時間反応を行った上、60℃に冷却した。

【0048】次に、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートと等モルの過酸化水素の31%水溶液を滴下ロートにて上記で得られた溶液に1時間かけて滴下し、更に20時間攪拌を続けてジメチルアミノ基のオキシド化を行なった後、無水エタノールを添加し固形分濃度を30%となるように調整した。なお、上記のオキシド化反応の終点は、反応液のアミン価測定により確認した。得られた重合体を「P-1」とする。なお、ポリスチレンを標準物質とするGPC(ゲルパーミエイションクロマトグラフィー)により測定した生成重合体の重量平均分子量は110,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミンオキシド基の生成を確認した。

【0049】<実施例1> 皮膚用化粧料

表1に示す配合組成にて皮膚用化粧料を調製した。得られた化粧料を皮膚に塗布したところ、乾燥後も違和感・べたつき等のない、滑らかな感触の被膜が得られた。

【0050】<比較例1> 「P-1」に代えてカチオン系重合体(ユニオンカーバイド社製「JR-400」)の30%エタノール溶液を用いたこと以外は上記実施例1と同様にして皮膚用化粧料を調製した。この化粧料を皮膚に塗布したところ、べたつきが多く、滑らかな感触は得られなかった。

【0051】<比較例2> 「P-1」に代えてアニオン系重合体(ISP社製「Gantrez ES 225」)の30%エタノール溶液を用いたこと以外は、上記実施例1と同様にして皮膚用化粧料を調製した。この化粧料を皮膚に塗布したところ、べたつきが多く、滑らかな感触が得られず、また数回こすったところ剥落してしまった。

【0052】

【表1】

表 1

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
配 合 体	P-1 (30%溶液)	15.0%		
	カチオン重合体			
	JR-400 (30%溶液)		15.0%	
	アニオン重合体			15.0%
	ES225 (30%溶液)			
評 価	ポリエーテル変性シリコン SH3771C (東レダウコーニング社製)	0.8%	0.3%	0.3%
	水	84.7%	84.7%	84.7%
	べたつき	なし	多い	多い
	感触	良好	劣る	劣る

【0053】<実施例2>下記配合にて各成分をビーズミルで1時間分散・混合を行ない、爪用化粧料を調製し

(配合)

「P-1」 50.0重量% (固形分として15.0重量%)
イソプロパノール 10.0重量%
赤226号 0.1重量%
酸化チタン 4.9重量%
エタノール 30.0重量% (全エタノール量として65.0重量%)
ペントナイト 5.0重量%

(ナショナル・リード社製「BENTON EW」)

【0054】<比較例3>「P-1」に代えて重合体成分としてカチオン系重合体(ユニオンカーバイド社製「JR-400」)を固形分量が同じになるように用いたこと以外は上記実施例2と同様にして爪用化粧料を調製し、評価を行った。結果は表2に併せて示す。

【0055】<比較例4>「P-1」に代えて重合体成
表2

た。この化粧料について別記の方法に従って評価を加えた。結果を表2に示す。

分としてアニオン系重合体(ISP社製「Gantrez ES225」)を固形分量が同じになるように用いたこと以外は、上記実施例2と同様にして爪用化粧料を調製し、評価を行った。結果は表2に併せて示す。

【0056】

【表2】

	実施例2	比較例3	比較例4
鉛筆硬度	HB	6B	H
屈曲性	○	○	×
耐水性	○	×	×
乾燥性(分)	○	×	○
接着性	○	○	×

【0057】<爪用化粧料の評価方法>

(1) 鉛筆硬度

試料の被塗布面として鋼板に代えてガラス板を用いたこ

と以外はJIS K5400の6.14に準じて行った。

(2) 耐屈曲性試験

JIS K5400の6.16に準じて行った。「○」は「屈曲に耐える」と判定されたもの。「×」は「屈曲に耐える」と判定されなかったもの。

(3) 耐水性

試料をガラス板に0.1mmの厚さにバーコーターを用いて塗布し、乾燥後精製水中に1時間浸漬した後、剥がれや白濁などの変色を評価した。

「○」は「剥がれ無し、変色なし」

「△」は「剥がれ無し、変色（白濁）有り」

「×」は「剥がれ、変色有り」

(4) 乾燥性

試料をガラス板に0.1mmのバーコーターを用いて塗

布し、指で触っても変化がなくなるまでの時間を測定した。

「○」は「10分以内」

「×」は「10分以上」

(5) 接着性

25℃、相対湿度60%の条件下で試料を爪にネイルエナメル筆にて塗布し、乾燥させ、20分後にミクロスパチュラにて皮膜を表面より削り取り、その削れ度（削れにくさ）を観察し、下記基準で評価した。

10 「○」は「良好」

「×」は「不良」

フロントページの続き

(72) 発明者 斎藤 幸男

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市事業所内

Fターム(参考) 4C083 AB242 AB442 AC102 AC561

AC862 AD071 AD072 AD132

AD162 CC02 CC28 DD23

DD27 DD28 EE05 EE07 FF01

FF05